



SCHWEIZERISCHE EidGENOSSENSCHAFT

EIDGENÖSSISCHES AMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Klassierung:

8 m, 1/01

Gesuchsnummer: 13178/60
 Anmeldungsdatum: 24. November 1960, 18 Uhr
 Gesuch bekanntgemacht: 15. August 1962
 Patent erteilt: 31. Dezember 1962
 Patentschrift veröffentlicht: 15. Februar 1963
 Stimmt überein mit Auslegeschrift Nr. 13178/60

HAUPTPATENT

CIBA Aktiengesellschaft, Basel

Verfahren zum Färben und Bedrucken von Textilien

Dr. Heinz Hefti und Dr. Georg Sulzer, Basel, sind als Erfinder genannt worden

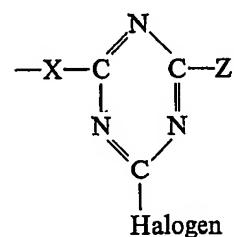
Es wurde gefunden, daß Textilien in vorteilhafter Weise gefärbt oder bedruckt werden können, wenn man a) Farbstoffderivate, bei denen Reste eines organischen Farbstoffes kovalent über Sauerstoff- oder s Stickstoffatome an hochpolymere Verbindungen gebunden sind, b) thermohärtbare Harzvorkondensate und c) saure Härtungskatalysatoren in Form von wässerigen Zubereitungen, worin sich die Farbstoffderivate in Lösung oder feiner Verteilung befinden, 10 auf die Textilien aufbringt und diese einer Wärmebehandlung unterwirft.

Nach dem vorliegenden Verfahren können die verschiedenen Textilien gefärbt und bedruckt werden, und zwar nicht nur solche, die sich aus einer Faserart, 15 sondern auch solche, die sich aus verschiedenen Faserarten zusammensetzen, z. B. aus natürlichen und aus synthetischen Fasern. Es kommen also Textilien aus tierischen Fasern, wie Wolle oder Seide, solche aus synthetischen Fasern, insbesondere Polyamidfasern, in erster Linie aber solche aus Cellulosefasern 20 in Betracht, und zwar sowohl native Cellulosefasern, wie Leine oder Baumwolle, als auch Fasern aus regenerierter Cellulose, wie Kunstseide (Viskose) oder Zellwolle.

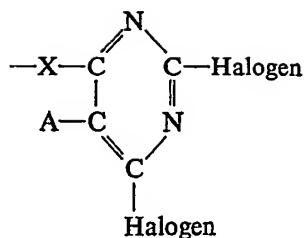
25 Die erfindungsgemäß zu verwendenden Farbstoffderivate leiten sich einerseits von organischen Farbstoffen und anderseits von hochpolymeren Verbindungen ab, die über Sauerstoff- oder Stickstoffatome kovalent miteinander verbunden sind.

30 Als organische Farbstoffe, die über ein Sauerstoff- oder Stickstoffatom kovalent an die hochpolymeren Verbindungen gebunden sind, werden beim vorliegenden Verfahren mit Vorteil diejenigen, die wasserlöslich sind, verwendet, wie z. B. organische 35 Farbstoffe aus Diazo- bzw. Kupplungskomponenten, die neben der reaktionsfähigen Gruppierung Carb-

oxylgruppen oder insbesondere Sulfonsäuregruppen aufweisen. Als reaktionsfähige Gruppierungen sind hierbei zu erwähnen die Epoxygruppen, Äthylenimin- 40 gruppen, Isocyanatgruppen, Isothiocyanatgruppen, Carbaminsäurearylestergruppen, die Propiolsäureamidgruppierung, Mono- und Dichlorcrotonylaminogruppen, Chloracrylaminogruppen, Acrylaminogruppen, Vinylsulfongruppen und insbesondere die labilen Substituenten, welche unter Mitnahme des Bindungs- 45 elektronenpaars leicht abspaltbar sind, z. B. Sulfon- halogenidgruppen, aliphatisch gebundene Schwefel- säureestengruppen und aliphatisch gebundene Sulfonyloxygruppen und Halogenatome, insbesondere ein aliphatisch gebundenes Chloratom. Zweckmäßig stehen diese labilen Substituenten in γ - oder β -Stellung 50 eines aliphatischen Restes, der direkt oder über eine Amino-, Sulfon- oder Sulfonsäureamidgruppe an das Farbstoffmolekül gebunden ist; bei den in Betracht kommenden Farbstoffen, die als labile Substituenten 55 Halogenatome enthalten, können diese austauschbaren Halogenatome auch in einem aliphatischen Acylrest, z. B. in einem Acetylrest oder in β -Stellung bzw. in α - und β -Stellung eines Propionylrestes oder vorzugsweise in einem heterocyclischen Rest, z. B. in 60 einem Pyrimidin- oder Pyridazinring, vor allem aber in einem Triazinring, stehen. Die Farbstoffe enthalten zweckmäßig die Gruppierung der Formel

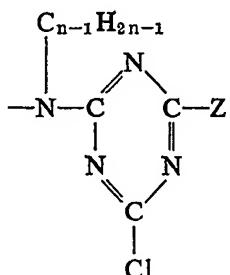


oder

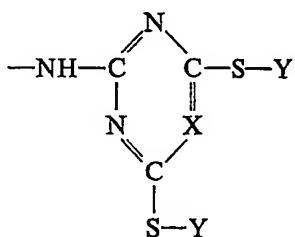


10 worin X eine Stickstoffbrücke und Z ein Wasserstoff-
atom, eine gegebenenfalls substituierte Aminogruppe,
eine verätherte Oxy- oder Merkaptogruppe oder ein
Halogenatom oder eine Alkyl-, Aryl- oder Aralkyl-
gruppe und A ein Wasserstoff- oder Halogenatom be-
deuten. Die Halogenatome sind z. B. Bromatome, vor-
15 zugsweise jedoch Chloratome.

Von besonderem Interesse ist die Verwendung von Farbstoffen, welche die Gruppierung der Formel



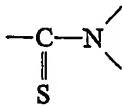
enthalten, worin n eine ganze Zahl im Werte von höchstens 4 bedeutet. Es können aber auch Diphen-
oxytriazinringgruppierungen enthaltende Farbstoffe und diejenigen verwendet werden, die eine Gruppierung der Formel



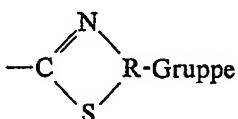
enthalten, worin X eine $-\text{CH}=\text{}$, eine



oder eine $\equiv N$ -Brücke. Y eine



oder eine



bedeuten, wobei R einen o-Arylenrest darstellt.

Es kommen die verschiedensten organischen Farbstoffe für das vorliegende Verfahren in Betracht, beispielsweise Oxazinfarbstoffe, Triphenylmethanfarb-

stoffe, Xanthenfarbstoffe, Nitrofarbstoffe, Acridonfarbstoffe, Azo-, Anthrachinon- und Phthalocyaninfarbstoffe.

Aus der Reihe der Azofarbstoffe seien beispielsweise Dis- oder Trisazofarbstoffe, insbesondere aber Monoazofarbstoffe genannt. Dabei ist es möglich, daß nicht der fertige Farbstoff mit der hochpolymeren Verbindung zur Reaktion gebracht wird, sondern daß beispielsweise eine Azo- oder Diazokomponente, welche die oben beschriebenen reaktiven Gruppen enthält, mit der hochpolymeren Verbindung umgesetzt und das so entstandene, hochpolymere Farbstoffzwischenprodukt mit einer Diazoverbindung gekuppelt bzw. diazotiert und mit einer Azokomponente gekuppelt wird.

Aus der Reihe der Anthrachinonfarbstoffe seien insbesondere die 1-Amino-4-bromanthrachinon-2-sulfonsäure und die sich von der 1,4-Diaminoanthrachinon-2-sulfonsäure ableitenden Farbstoffe genannt. Die Herstellung solcher und anderer Anthrachinonfarbstoffe kann nach an sich bekannten Methoden erfolgen. Als geeignete Phthalocyaninfarbstoffe seien insbesondere Kupferphthalocyaninsulfonsäurechloride genannt und die Phthalocyaninfarbstoffe, die sich von Kupferphthalocyaninsulfonsäureamiden ableiten, die mindestens zwei freie Sulfonsäuregruppen im Molekül aufweisen und in mindestens einem Sulfonsäureamidrest eine Gruppe enthalten, die mindestens ein labiles Halogenatom aufweist. Die Herstellung solcher Farbstoffe kann nach an sich bekannten Methoden erfolgen.

Farbstoffbildner, die die genannten reaktionsfähigen Gruppen bzw. Gruppierungen enthalten, sind ebenfalls in großer Zahl bekannt.

Als hochpolymere Materialien, die mit den oben erwähnten Farbstoffen oder Farbstoffbildnern zur Reaktion gebracht werden, kommen sowohl stickstofffreie wie stickstoffhaltige, wasserlösliche wie wasserunlösliche polymere Verbindungen in Frage.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Derivate 100 können nach einer der folgenden Methoden hergestellt werden.

A. Wasserlösliche oder in wässrigeren Alkalien lösliche polyhydroxylierte Materialien werden mit organischen Farbstoffen bzw. mit zur Farbstoffbildung geeigneten Azofarbstoffzwischenprodukten, welche mit den Oxygruppen der eingesetzten polyhydroxylierten Materialien unter Bildung einer kovalenten Bindung reagieren können, in wässrigem Medium und in Gegenwart säurebindender Mittel umgesetzt. Diese Verbindungen können, nach Entfernung nicht mit dem polyhydroxylierten Material verknüpfter Anteile, wenn es sich um Verbindungen mit Farbstoffbildnern handelt, durch Acylierung oder durch Kupplung bzw. Diazotierung und Kupplung in Farbstoffe übergeführt werden. Als polyhydroxylierte Materialien, die hierbei als Ausgangsstoffe verwendet werden können, sind natürliche, künstliche oder vollsynthetische Polymere zu verstehen, vor allem stickstofffreie polymere Verbin-

dungen, wie die wasser- und/oder alkalilöslichen Celluloseäther, das heißt solche Äther, die z. B. in 1- bis 8%igem wässrigem Natriumhydroxyd löslich sind, wie Cellulosemethyl- oder -äthyläther, Oxyäthyläther, Carboxyalkylcellulose, die Schwefelsäuremonoster der Oxyäthylcellulose, das Umsetzungsprodukt aus Cellulose und Chlormethylphosphinsäure, Polyvinylalkohole, die löslichen Polysaccharide, wie die lösliche Stärke, Dextrin, Stärkenatriumglykolat, Pektine, Alginate, insbesondere Natriumalginat, Gummi arabicum, Guar und ähnliche pflanzliche Schleimstoffe, die eine polyhydroxylierte Kette enthalten oder aus solchen Ketten bestehen.

B. Man bringt vorzugsweise ungeformte, z. B. 15 pulverisierte Cellulose zur Quellung und setzt sie mit organischen Farbstoffen bzw. mit zur Farbstoffbildung geeigneten Farbstoffzwischenprodukten, welche mit den Oxygruppen der eingesetzten Cellulose unter Bildung einer kovalenten Bindung reagieren können, 20 in wässrigem Medium und in Gegenwart säurebindender Mittel um. Diese Verbindungen können, nach etwaiger Entfernung nicht mit der Cellulose verknüpfter Anteile, wenn es sich um Verbindungen mit Farbstoffbildnern handelt, durch Acylierung oder 25 durch Kupplung bzw. Diazotierung und Kupplung in Farbstoffe übergeführt werden. Als Cellulose, die hierbei als Ausgangsstoff verwendet werden kann, sei vor allem gequollene faserige oder pulverförmige Cellulose mit einem Polymerisationsgrad von vorzugsweise unter 30 800 genannt.

C. In Wasser und in wässrigen Alkalien unlösliche, das heißt nicht echt lösliche polyhydroxylierte Materialien, ausgenommen reine Cellulose, werden mit organischen Farbstoffen bzw. mit zur Farbstoffbildung geeigneten Farbstoffzwischenprodukten, welche mit den Oxygruppen der eingesetzten polyhydroxylierten Materialien unter Bildung einer kovalenten Bindung reagieren können, in wässrigem Medium und in Gegenwart von säurebindenden Mitteln umgesetzt. Diese Verbindungen können, nach etwaiger Entfernung nicht mit dem polyhydroxylierten Material verknüpfter Anteile, wenn es sich um Verbindungen mit Farbstoffbildnern handelt, durch Acylierung oder durch Kupplung bzw. Diazotierung 45 und Kupplung in Farbstoffe übergeführt werden. Als unlösliche, das heißt höchstens kolloidal lösliche polyhydroxylierte Materialien, die hierbei als Ausgangsstoffe verwendet werden können, kommen natürliche, künstliche oder vollsynthetische Polymere 50 mit Ausnahme der reinen Cellulose in Frage, vor allem stickstofffreie polymere Verbindungen, wie die wasser- und alkaliunlöslichen Celluloseäther oder -ester, das heißt solche, die z. B. in 1- bis 8%iger wässriger Natriumhydroxydlösung unlöslich sind, 55 wie die schwach carboxylierte und schwach phosphonomethylierte Cellulose, das heißt Umsetzungsprodukte aus Cellulose und Chloressigsäure oder Chlormethylphosphinsäure mit einem Umsetzungsgrad von 0,04 bis 0,4, vorzugsweise aber etwa 0,1

(dies entspricht 1 Carboxymethylgruppe auf 10 Glucoseneinheiten); besonders vorteilhafte Ausgangsstoffe stellen aber die unlösliche Stärke, Traganth und Johanniskernmehl dar.

D. Amino- und/oder Iminogruppen enthaltende, vorzugsweise lineare Polymere, Proteine oder amino- und/oder iminogruppenhaltige, Polysaccharide werden mit organischen Farbstoffen bzw. mit zur Farbstoffbildung geeigneten Farbstoffzwischenprodukten, welche mit den Amino- und Iminogruppen der eingesetzten Materialien unter Bildung einer kovalenten Bindung reagieren können, in wässrigem Medium und in Gegenwart von säurebindenden Mitteln umgesetzt. Diese Verbindungen können, nach etwaiger Entfernung, nicht mit dem amino- und/oder iminogruppenhaltigen Material verknüpfter Anteile, wenn es sich um Verbindungen mit Farbstoffbildnern handelt, durch Acylierung oder durch Kupplung bzw. Diazotierung und Kupplung in Farbstoffe übergeführt werden. Als Polymere können beispielsweise Polyaminostyrole und insbesondere lineare Polymere, wie Polyvinylamin, Polyäthylenimin, als Proteine Casein und als aminogruppenhaltige Polysaccharide Chitosan, die aminierte Cellulose, wie Aminoäthylcellulose, die aminierte Stärke, ferner aminierte Cellulosederivate, aminiertes Dextrin usw. erwähnt werden.

Die Umsetzung der beiden oben beschriebenen Komponenten, das heißt des reaktionsfähigen Farbstoffes bzw. Farbstoffbildners, mit den hochpolymeren Verbindungen, erfolgt zweckmäßig in wässriger Suspension, vorzugsweise in Gegenwart anorganischer säurebindender Mittel, wie Alkalicarbonaten, Alkalibicarbonaten, Alkaliphosphaten oder vor allem Alkalihydroxyden bzw. Mischungen solcher säurebindender Mittel. In vielen Fällen erweist es sich als zweckmäßig, die Materialien zuerst in der Lösung oder Aufschämmung der Reaktivfarbstoffe oder Farbstoffbildner einige Zeit quellen zu lassen und dann unter Rühren der alkalischen Reaktionslösung zuzusetzen. Die Reaktion kann kalt, bei Raumtemperatur oder bei erhöhter Temperatur, z. B. bei 20 bis 100°C, vorgenommen werden. Auf diese Weise gelingt es, Derivate herzustellen, die, berechnet auf das Trockengewicht der hochpolymeren Verbindung, einen Farbstoffgehalt von mindestens 7%, vorzugsweise jedoch einen solchen von 10 bis 300%, aufweisen.

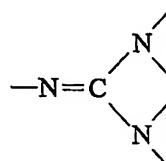
Die entstandenen Produkte können nach beendigter Reaktion, z. B. durch Zugabe von Alkohol oder durch Zugabe von Säure, abgeschieden und durch Filtration des Reaktionsgemisches isoliert werden. Falls man Farbstoffbildner eingesetzt hat, werden die Reaktionsprodukte, vorzugsweise nach gründlichem Waschen zum Zwecke der Entfernung von allfällig vorhandenen chemisch nicht fixierten Anteilen, nach an sich bekannten Methoden durch Kondensation oder durch Kupplung bzw. Diazotierung und Kupplung, in Farbstoffe übergeführt. Dabei ist hervorzuheben, daß mit wasserlöslichen Farbstoffderivaten besonders wertvolle Färbungen erzielt werden.

Außer den Farbstoffderivaten sind beim vorliegenden Verfahren noch thermohärtbare Harze bzw. deren Bildungsgemische mitzuverwenden. Abgesehen davon, daß sie thermohärtbar und in Form von wässerigen Zubereitungen anwendbar sein müssen, können diese Harze beliebig gewählt werden. Es sind hier insbesondere Aminoplaste, wie Urethanharze, Sulfamidharze, Dicyandiamidharze, insbesondere aber Melaminharze oder Harnstoffe, zu erwähnen.

10 So kommen z. B. Harnstoff-Formaldehydharze in Betracht. Diese können sich von Methylolharnstoffen aus 1 Mol Harnstoff und 2 bis 4 Mol Formaldehyd oder den Alkyläthern dieser Methylolverbindungen mit niedrigmolekularen Alkoholen, wie Methanol oder n-Butanol, ableiten, wobei auch nur ein Teil der im Molekül vorhandenen Methylolgruppen veräthert sein kann. Als Beispiele seien hier Methyläther von Methyloläthylenharnstoffen sowie Methylolacetylenharnstoffe und deren Methyläther erwähnt.

Weiterhin kommen Kondensationsverbindungen von Formaldehyd mit solchen Verbindungen in Betracht, welche, wie Dicyandiamid oder Melamin, mindestens einmal die Atomgruppierung

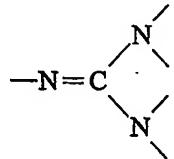
25



30 enthalten oder wie Cyanamid leicht in solche Verbindungen übergehen.

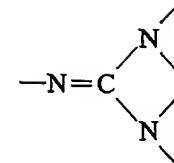
Die für den vorliegenden Zweck heranzuziehenden Formaldehydkondensationsprodukte können sich von den verschiedensten Verbindungen mit der angegebenen Atomgruppierung, sowohl cyclischen als auch nichtcyclischen, ableiten. Unter den nichtcyclischen Verbindungen seien z. B. Dicyandiamid, Dicyandiamidin, Guanidin, Acetoguanidin oder Biguanid erwähnt. Geeignete Kondensationsprodukte 40 sind beispielsweise diejenigen, die unter Verwendung von mehr als 1 Mol, z. B. von 2 bis 4 Mol, oder mehr Formaldehyd, bezogen auf 1 Mol der Verbindung, die mindestens einmal die Atomgruppierung

45



50 enthält, hergestellt werden. Es können solche Kondensationsprodukte zur Anwendung gelangen, die in neutralem, alkalischem oder saurem Medium erhalten werden.

Die für das erfindungsgemäße Verfahren geeigneten Kondensationsprodukte aus Formaldehyd und cyclischen Verbindungen, die mindestens einmal die Atomgruppierung



60

enthalten, leiten sich vorzugsweise von Aminotriazinen ab. Es kommen Methylolverbindungen von Aminotriazinen oder deren Äther oder Ester in Betracht. Unter diesen Verbindungen seien vor allem Umsetzungsprodukte von Formaldehyd und 2,4,6-Triamino-1,3,5-triazin, gewöhnlich Melamin genannt, erwähnt. Solche Kondensationsprodukte können eine bis 6 Methylolgruppen enthalten, gewöhnlich stellen sie Mischungen von verschiedenen Verbindungen dar. Weiterhin kommen Methylolverbindungen von solchen Abkömmlingen der Melamine in Betracht, die noch mindestens eine Aminogruppe enthalten, z. B. 70 Methylolverbindungen von Melam, Melem, Ammeline, Ammelid oder von halogensubstituierten Aminotriazinen, wie 2-Chlor-4,6-diamino-1,3,5-triazin; ferner Methylolverbindungen von Guanaminen, wie z. B. von Benzoguanamin, Acetoguanamin oder Formoguanamin. 80

Auch ternäre, basische Kondensationsprodukte kommen in Betracht, die erhalten werden, wenn man in beliebiger Reihenfolge

- 55 Methylolverbindungen von Aminotriazinen oder deren Äther mit niedrigmolekularen Alkoholen,
- 60 aliphatische Verbindungen, die eine Kohlenstoffkette von mindestens 7 Kohlenstoffatomen und ein an ein Heteroatom gebundenes reaktionsfähiges Wasserstoffatom enthalten und 90
- 65 primäre oder sekundäre Amine oder solche tertiäre Amine, die im Molekül ein an ein Sauerstoff-, Schwefel- oder ein anderes, nicht-basisches Stickstoffatom gebundenes, reaktionsfähiges Wasserstoffatom, enthalten, mit 95 einander umsetzt.

Weiterhin können für die Durchführung des vorliegenden Verfahrens Formaldehydkondensationsprodukte von Formaldehyd und Guanymelaminen verwendet werden. Solche Kondensationsprodukte können sich ableiten vom Mono-, Di- oder Triguanyl-melamin oder deren Mischungen, die erhältlich sind, wenn man Dicyandiamid in einem inerten Lösungsmittel in der Wärme mit gasförmigen Halogenwasserstoffen behandelt und aus den entstandenen Salzen die freien Amine durch Zugabe starker Alkalien abscheidet. Auch substituierte Guanymelamine können zur Herstellung von Formaldehyd-Kondensationsprodukten benutzt werden. An Stelle der isolierten Harzvorkondensate können auch die entsprechenden Bildungsgemische verwendet werden. 100

105 Die beim vorliegenden Verfahren zu verwendenden wässerigen Zubereitungen können außer den oben beschriebenen Produkten noch weitere Stoffe enthalten. In diesem Zusammenhang sind vor allem in Was- 110

ser lösliche oder dispergierbare polymerisationsfähige Stoffe oder Polymerivate, insbesondere äthylenisch ungesättigte Verbindungen, wie z. B. (nicht mit Farbstoff umgesetzte) Polyvinylalkohole, Mischpolymerivate aus Estern ungesättigter homopolymerisierbarer und/oder copolymerisierbarer Säuren, Nitrilen solcher Säuren und einer kleinen Menge der entsprechenden freien Säuren, Vinylester von gesättigten niedrigmolekularen Fettsäuren usw., zu erwähnen. Auch Stoffe, die die Fasern wasserabweisend machen, kommen in Betracht.

Die wässrigen Zubereitungen enthalten ferner einen sogenannten sauren Härtungskatalysator, wie Ammoniumsulfat, Ammoniumchlorid, Ammoniumphosphate oder Zinknitrat.

Das vorliegende Verfahren umfaßt nicht nur das Färben, sondern auch das Bedrucken von Textilien, und in diesem Falle enthalten die wässrigen Zubereitungen noch Verdickungen, wie z. B. Stärke, Dextrin, Tragant, Britischgummi, Cellulosederivate oder vor allem Alginat. Auch können der Druckpaste noch weitere Stoffe, z. B. hydrotrope Mittel, wie Harnstoff, oder hygroskopische Mittel, wie Glycerin, zugesetzt werden.

Werden für das erfindungsgemäße Verfahren Farbstoffderivate verwendet, die in Wasser unlöslich sind, so hat es sich als vorteilhaft erwiesen, diese Produkte in nassem Zustand so lange in einer Kugel- oder Schwingmühle oder ähnlichem Apparat zu mahlen, bis eine größere Teilchengröße von 5μ erreicht ist. Ferner kann vorteilhafterweise als weiterer Zusatz ein Pigment-Bindemittel mitverwendet werden. Als solche Mittel kommen Polymerivate, insbesondere äthylenisch ungesättigte Verbindungen, wie z. B. Polyvinylalkohole, Mischpolymerivate aus Estern ungesättigter, mindestens copolymerisierbarer Säuren, Nitrilen solcher Säuren und einer kleinen Menge der entsprechenden freien Säuren, Vinylester von ungesättigten, niedrigmolekularen Fettsäuren usw. in Betracht.

Die Menge der auf die Textilfasern aufzubringenden Farbstoffpräparate, thermohärtbaren Harzvorkondensate, Härtungskatalysatoren und der weiteren, gegebenenfalls mitverwendeten Stoffe kann in sehr weiten Grenzen schwanken. Die Menge des Farbstoffpräparates richtet sich im wesentlichen nach der gewünschten Farbstärke.

Nachdem die wässrige Zubereitung aufgebracht worden ist, wird das Ganze der Härtung in der Wärme unterworfen. Vor dem Härteten wird zweckmäßig getrocknet, mit Vorteil durch Erwärmung auf Temperaturen, bei denen noch keine nennenswerte Härtung stattfindet, beispielsweise auf solche unter 100°C . Die Härtung erfolgt zweckmäßig durch bloßes Erhitzen auf die erforderliche Temperatur, z. B. auf 120 bis 180°C .

Je nach den Eigenschaften und der Menge des verwendeten thermohärtbaren Vorkondensates und je nachdem, ob die wässrige Zubereitung noch andere Mittel enthält, können beim vorliegenden Verfahren noch zusätzliche Wirkungen erzielt werden, beispielsweise Knitterfestigkeit, Schrumpffestigkeit, permanente Kalandereffekte, Veränderung des Griffes der Textilien, Hydrophobierung und andere.

Gewünschtenfalls können die Textilien nach der Wärmebehandlung noch geseift werden. Sie besitzen aber im allgemeinen auch ohne Abseifen gute Naßechtheitseigenschaften, insbesondere eine gute Waschechtheit, und zeichnen sich weiterhin durch Gleichmäßigkeit der Farbtöne und gute Reibechtheit aus.

In den nachfolgenden Beispielen bedeuten die Teile, sofern nichts anderes bemerkt wird, Gewichtsteile und die Prozente Gewichtsprozente.

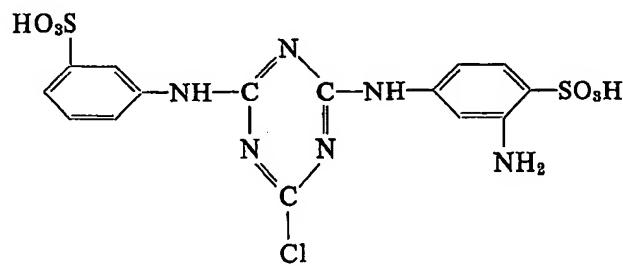
Beispiel 1

Man stellt eine wässrige Zubereitung her, die auf 1000 Raumteile 22,5 Teile des weiter unten beschriebenen Farbstoffderivates, 100 Teile Trimethylolmelamintrimethyläther, 5 Teile konz. Ammoniak und 5 Teile Ammoniumchlorid enthält.

Am Foulard können damit Gewebe aus Baumwolle, Zellwolle, Polyamidfasern oder Polyesterfasern/Baumwolle-Mischungen gefärbt werden. Nach dem Abquetschen wird das Gewebe getrocknet und während 6 Minuten einer Hitzebehandlung bei 150°C unterworfen. Die so erhaltene gelbe Färbung besitzt eine gute Reib- und Waschechtheit, und das Gewebe hat einen vollen bis steifen und springenden Griff erhalten.

Das in diesem Beispiel verwendete Farbstoffderivat kann auf folgende Weise hergestellt werden:

20 Teile einer niedrigviskosen, wasserlöslichen Carboxymethylcellulose werden in 60 Teile Wasser eingetragen und gelöst; dann werden 4,72 Teile der Verbindung der Formel



50

105

110

in die so erhaltene viskose Masse eingeknetet und 15 Teile 15%ige Natriumhydroxydlösung gut mit der Masse vermischt. Nach 22 Stunden wird wie folgt aufgearbeitet:

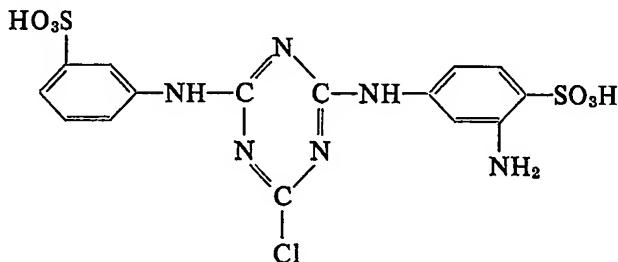
Die zähe Reaktionsmasse wird zerkleinert, mit 250 Teilen Wasser versetzt und mit einem Schnellrührer behandelt, bis eine homogene Masse entsteht. Unter schnellem Rühren wird nun die Cellulosemasse

mit 80 Teilen 2n-Salzsäure ausgefällt und abfiltriert. Der Filterkuchen wird gründlich mit salzaurem Wasser (1 Volumeneteil konz. Salzsäure auf 100 Volumenteile Wasser) gewaschen. Der Filterkuchen wird hierauf zerkleinert, mit 100 Teilen Wasser und 20 Teilen 2n Salzsäure versetzt und bei 0 bis 10° C mit 0,2n Natriumnitritlösung bis zum Auftreten der Jodkaliumstarkreaktion diazotiert. Nun wird das Reaktionsgemisch durch Zugabe von festem Natriumbicarbonat neutralisiert und mit einer Lösung aus 2,0 Teilen 1-(2',5'-Dichlorphenyl)-3-methyl-pyrazolon-(5)-4'-sulfonsäure und 5 Teilen Natriumbicarbonat in 150 Teilen Wasser versetzt. Nach 3 bis 4 Stunden ist die Kupplung beendet. Die gebildete Cellulosefarbstoffverbindung wird durch Zugabe von 100 Teilen 2n

Salzsäure ausgefällt, abfiltriert und mit salzaurem Wasser (1 Volumeneteil konz. Salzsäure auf 100 Volumenteile Wasser) gewaschen. Der Filterkuchen wird in 200 Volumenteilen 80%igem Alkohol gelöst und die Lösung durch Zugabe von 15%iger Natriumhydroxydlösung neutralisiert, wobei die Cellulosefarbstoffverbindung ausfällt; sie wird durch Filtration isoliert und mit Alkohol nachgewaschen.

An Stelle des eben beschriebenen Farbstoffderivates können auch 18 Teile der folgenderweise erhältlichen Verbindung benutzt werden:

20 Teile einer niedrigviskosen, wasserlöslichen Carboxymethylcellulose werden in 60 Teile Wasser eingetragen und gelöst; dann werden 4,72 Teile der Verbindung der Formel



25 in die so erhaltene viskose Masse eingeknetet und 15 Teile 15%ige Natriumhydroxydlösung gut mit der Masse vermischt. Nach 22 Stunden wird wie folgt aufgearbeitet:

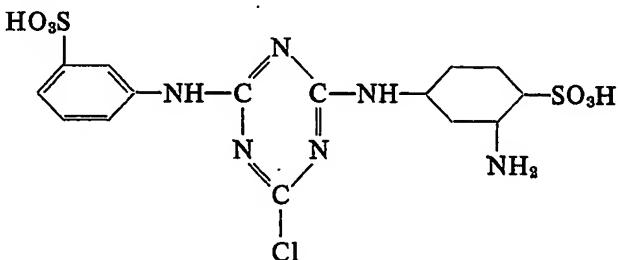
Die zähe Reaktionsmasse wird zerkleinert, mit 30 250 Teilen Wasser versetzt und mit einem Schnellrührer behandelt, bis eine homogene Masse entsteht. Unter schnellem Rühren wird nun die Cellulosemasse mit 80 Teilen 2n Salzsäure ausgefällt und abfiltriert. Der Filterkuchen wird gründlich mit salzaurem Wasser (1 Volumeneteil konz. Salzsäure auf 100 Volumenteile Wasser) gewaschen. Der Filterkuchen wird hierauf zerkleinert, mit 100 Teilen Wasser und 20 Teilen 2n Salzsäure versetzt und bei 0 bis 10° C mit 0,2n Natriumnitritlösung bis zum Auftreten der Jodkaliumstarkreaktion diazotiert. Nun wird das Reaktionsgemisch durch Zugabe von festem Natriumbicarbonat neutralisiert und mit einer Lösung aus 2,5 Teilen 1-Benzoylamino-8-oxynaphthalin-3,6-disulfonsäure und 5 Teilen Natriumbicarbonat in 150 Teilen Wasser

versetzt. Nach 3 bis 4 Stunden ist die Kupplung beendet. Die gebildete Cellulosefarbstoffverbindung wird durch Zugabe von 100 Teilen 2n Salzsäure ausgefällt, abfiltriert und mit salzaurem Wasser (1 Volumeneteil konz. Salzsäure auf 100 Volumenteile Wasser) gewaschen. Der Filterkuchen wird in 200 Volumenteilen 80%igem Alkohol gelöst und die Lösung durch Zugabe von 15%iger Natriumhydroxydlösung neutralisiert, wobei die Cellulosefarbstoffverbindung ausfällt; sie wird durch Filtration isoliert und mit Alkohol nachgewaschen.

Es wird eine wasserlösliche, intensiv rot gefärbte Masse erhalten.

Auch mit 25 Teilen der nachfolgend beschriebenen Verbindung sind ähnlich gute Resultate erzielbar.

10 Teile eines handelsüblichen Polyvinylalkohols, 50 Teile Wasser, 15 Teile 15%ige Natriumhydroxydlösung und 20 Teile Natriumchlorid werden im Mischapparat gut vermischt; dann werden unter Rühren 4,72 Teile der Verbindung der Formel



45 zugegeben. Das erhaltene Reaktionsgemenge wird 24 Stunden in einem verschlossenen Gefäß aufbewahrt. Hierauf wird es in 500 Volumenteile 15%ige Natriumchloridlösung eingetragen, mit 2n Salzsäure neutralisiert, abfiltriert und gründlich mit 15%iger Natriumchloridlösung gewaschen.

Der Filterkuchen wird in 100 Teile 15%ige Natriumchloridlösung eingetragen; dann werden 5 Teile konz. Salzsäure hinzugefügt, und das Ganze wird bis zur bleibenden Jodkaliumstarkreaktion mit 2n Natriumnitritlösung bei 0 bis 10° C behandelt. Hierauf wird mit Natriumcarbonat auf einen pH-

Wert von 6 bis 7 gestellt und eine Lösung von 1 Teil 1-(2'-Chlorphenyl)-3-methyl-5-pyrazolon-4'-sulfonsäure und 5 Teilen Natriumacetat in 100 Teilen Wasser, hinzugefügt. Während 4 Stunden wird bei gleichen Bedingungen weitergerührt, dann wird abfiltriert, mit 15%iger Natriumchloridlösung gründlich gewaschen, schließlich mit 70%igem Alkohol gut nachgewaschen und getrocknet.

Man erhält eine gelb gefärbte Masse, die in Wasser (bis auf einen ganz geringen Rückstand) löslich ist.

Beispiel 2

Man stellt eine wässrige Zubereitung her, die auf 1000 Raumteile 13 Teile des weiter unten beschriebenen Farbstoffderivates, 50 Teile Hexamethylol-

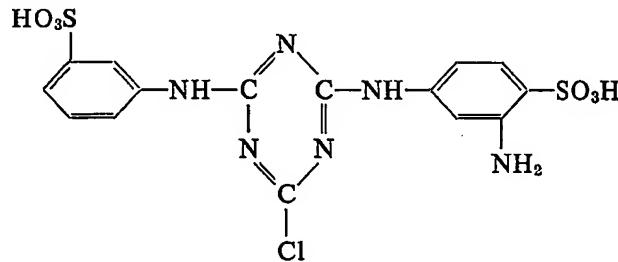
melamin-hexamethyläther und 20 Teile Zinknitrat 60 enthält.

Am Foulard können damit Gewebe aus Baumwolle, Zellwolle, Polyamidfasern oder Polyesterfasern/ Baumwolle-Mischungen gefärbt werden. Nach dem Abquetschen wird das Gewebe getrocknet und während 6 Minuten einer Hitzebehandlung bei 150°C unterworfen. Die so erhaltene grüne Färbung besitzt eine gute Reib- und Waschechtheit, und das Gewebe hat einen vollen bis steifen und springenden Griff erhalten.

70

Das in diesem Beispiel verwendete Farbstoffderivat kann auf folgende Weise hergestellt werden:

4,72 Teile der Verbindung der Formel



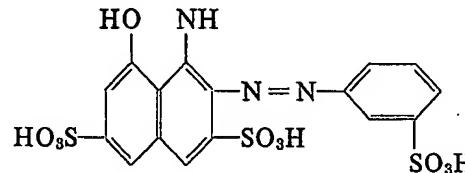
werden mit 60 Teilen Wasser angerieben und mit 10 Teilen alkalilöslicher Methylcellulose vermischt. Nach einstündiger Quellung werden 50 Teile Natriumchlorid und 15 Teile 15%ige Natriumhydroxydlösung gut mit dem Reaktionsgemenge vermischt. Man lässt 20 Stunden stehen, zerkleinert anschließend das Reaktionsprodukt, trägt es in 1000 Teile Wasser ein, neutralisiert mit 2n Salzsäure und versetzt das Ganze mit 200 Teilen gesättigter Natriumchloridlösung. Das auf diese Weise ausgefällte Cellulosematerial wird abfiltriert und gründlich mit 5 bis 10%iger Natriumchloridlösung gewaschen.

Der erhaltene Filterkuchen wird in 200 Teile 10%ige Natriumchloridlösung, die 3 Teile konz. Salzsäure enthält, eingetragen und bei 0 bis 10°C mit 2n Natriumnitritlösung bis zum Auftreten der Jodkaliumstärkereaktion diazotiert. Anschließend wird mit Natriumbicarbonat auf einen pH-Wert von 7 bis 8 gestellt und eine Lösung von 3 Teilen eines Ge-

80

85

misches, bestehend aus $\frac{2}{3}$ 1-(2'-Chlorphenyl)-3-methyl-pyrazolon-(5)-4'-sulfonsäure und $\frac{1}{3}$ der Verbindung der Formel

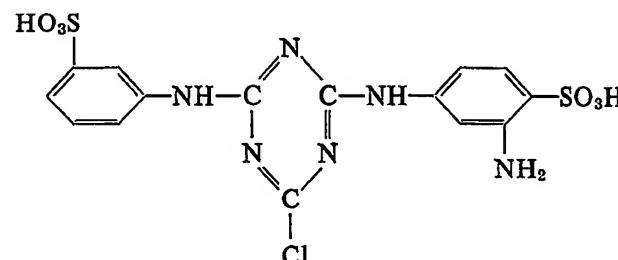


und 10 Teilen Natriumbicarbonat in 200 Teilen Wasser, hinzugefügt. Nach 5 Stunden wird abfiltriert, mit 5 bis 10%iger Natriumchloridlösung bis zur Farblosigkeit der Waschflüssigkeit gewaschen und getrocknet.

An Stelle des eben beschriebenen Farbstoffderivates können auch 14 Teile der nachfolgend beschriebenen Verbindung benutzt werden:

4,72 Teile der Verbindung der Formel

100



werden mit 60 Teilen Wasser angerieben und mit 10 Teilen alkalilöslicher Methylcellulose vermischt. Nach einstündiger Quellung werden 50 Teile Natriumchlorid und 15 Teile 15%ige Natriumhydroxydlösung gut mit dem Reaktionsgemenge vermischt. Man lässt 20 Stunden stehen, zerkleinert anschließend das Re-

110

aktionsprodukt, trägt es in 1000 Teile Wasser ein, neutralisiert mit 2n Salzsäure und versetzt das Ganze mit 200 Teilen gesättigter Natriumchloridlösung. Das auf diese Weise ausgefällte Cellulosematerial wird abfiltriert und gründlich mit 5 bis 10%iger Natriumchloridlösung gewaschen. Der erhaltene Filterkuchen

105

115

wird in 200 Teile 10%ige Natriumchloridlösung, die 3 Teile konz. Salzsäure enthält, eingetragen und bei 0 bis 10°C mit 2n Natriumnitritlösung bis zum Auftreten der Jodkaliumstärkereaktion diazotiert. Anschließend wird mit Natriumbicarbonat auf einen pH-Wert von 7 bis 8 gestellt und eine Lösung von 3 Tei-

len 2-Acetylamino-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure und 10 Teilen Natriumbicarbonat in 200 Teilen Wasser, hinzugefügt. Nach 5 Stunden wird abfiltriert, mit 5 bis 10%iger Natriumchloridlösung bis zur Farblosigkeit der Waschflüssigkeit gewaschen und getrocknet. Man erhält ein orangefarbenes Farbstoffderivat. 60

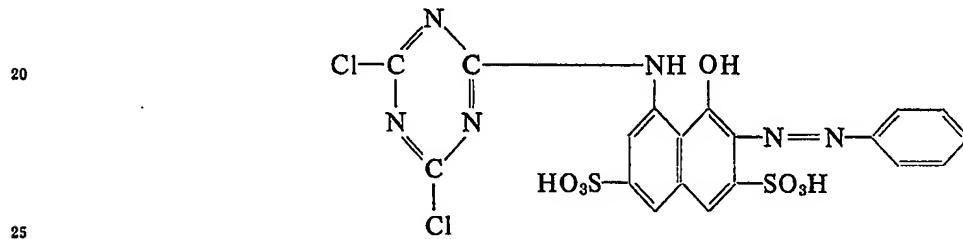
Beispiel 3

Ein Gewebe aus gebleichter und mercerisierter 10 Baumwolle wird bei Raumtemperatur am Foulard mit einer wässrigen Zubereitung behandelt, die in 1000 Raumteilen 77 Teile des weiter unten beschriebenen Farbstoffderivates, 100 Teile Trimethylolmelamin-trimethyläther, 50 Teile des ebenfalls weiter unten 15 beschriebenen Pigment-Bindemittels, 5 Teile Ammoniak und 5 Teile Ammoniumchlorid enthält. An-

schließend wird das Gewebe getrocknet und während 65 6 Minuten bei 150°C einer Hitzebehandlung unterworfen. Die so erhaltene rote Färbung weist eine gute Waschechtheit auf.

Das in diesem Beispiel verwendete Farbstoffderivat kann auf folgende Weise hergestellt werden: 70

10 Teile lösliche Stärke werden mit 40 Teilen Wasser, 15 Teilen Farbstoff der Formel



und 15 Teilen 15%ige Natriumhydroxydlösung vermischt. Nach 4 Stunden wird die feste Masse zerkleinert, im Mischapparat in 500 Teilen Wasser aufgeschlämmt und durch Zugabe von 2n Salzsäure neutralisiert. Die rote Reaktionsmasse wird abfiltriert, gründlich gewaschen, der Filterkuchen mit 225 Teilen Wasser vermengt und so lange in einer Kugel- oder Schwingmühle oder ähnlichem Apparat gemahlen, bis 35 Teilchen von einer Größe von 5 μ und darunter erhalten werden.

Das in diesem Beispiel mitverwendete Pigment-Bindemittel hat folgende Zusammensetzung:

18 Teile einer Harzemulsion, bestehend aus 8% des Anlagerungsproduktes von 15 Mol Äthyleneoxyd an 1 Mol Di-tertiärbutyl-p-cresol, 40 60% mit Butanol hochveräthertes Hexamethylolmelamin und 32% Wasser,

27 Teile einer Lösung aus 10% eines Mischpolymerisates von Methacrylsäure und Methacrylsäuremethylester (Mengenverhältnis 7:3), 85 9% 30%iger Natriumhydroxydlösung und 81% Wasser,

36 Teile eines Copolymerisates, erhalten durch Polymerisation mit 0,6 Teilen Kaliumpersulfat von 180 Teilen Acrylsäureisobutylester, 105 Teilen Vinylidenchlorid (1,1-Dichloräthan), 5 Teilen Acrylsäure in 292 Teilen Wasser unter Zusatz von 9 Teilen α -oxyoctadecansulfonsaurem Natrium, 1 Teil Triäthanolamin und 1 Teil Isooctanol, 90 95

8 Teile 4%ige Natriumhydroxydlösung,

11 Teile Wasser.

Beispiel 4

45 Man stellt eine wässrige Zubereitung her, die auf 1000 Raumteile 12 Teile des weiter unten beschriebenen Farbstoffderivates, 100 Teile hochmethyliertes Hexamethylolmelamin und 5 Teile Ammoniumchlorid enthält.

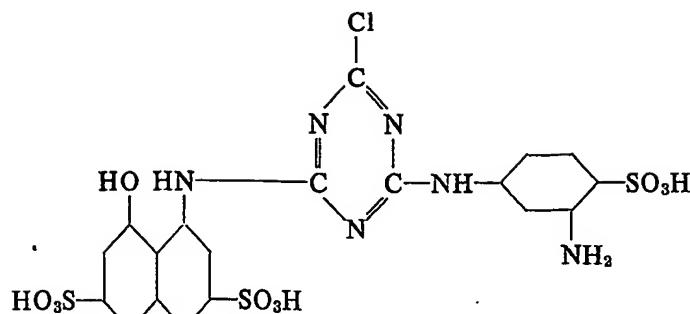
Am Foulard können damit Baumwollgewebe, Mischgewebe aus Baumwolle und Polyesterfasern und Polyamidfasern gefärbt werden. Nach dem Abquetschen wird das Gewebe getrocknet und während 6 55 Minuten einer Hitzebehandlung bei 150°C unterworfen. Anschließend wird 5 Stunden lang bei 50°C in

einer Lösung geseift, die pro Liter 2 Teile eines Kondensationsproduktes von 1 Mol p-Nonylphenol und 9 Mol Äthyleneoxyd und 2 Teile Natriumcarbonat enthält, gespült und getrocknet. Die so erhaltene orangefarbene Färbung besitzt eine gute Reib- und 105 Waschechtheit.

Das in diesem Beispiel verwendete Farbstoffderivat kann auf folgende Weise hergestellt werden:

A. In einer Lösung von 40 Teilen Dextrin in 150 Teilen Wasser werden 40 Teile Natriumchlorid, 110 84 Teile der Verbindung der Formel

5



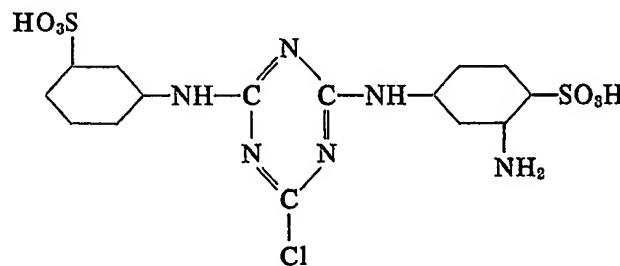
10

und 60 Teile 30%ige Natriumhydroxydlösung beigefügt. Es wird so lange gerührt, bis eine homogene Paste entsteht. Nach 24 Stunden Stehen wird die Reaktionsmasse in 1000 Teilen Wasser dispergiert, die Suspension mit Salzsäure kongosauer gestellt, filtriert und der Filterkuchen mit salzaurem Wasser (1 Volumeneitekonz. Salzsäure auf 100 Teile Wasser) gewaschen.

Der Filterkuchen wird in eine kalte (0 bis 5°C) natriumbicarbonatalkalische Lösung von 21 Teilen diazotierter 1-Aminobenzol-2-sulfonsäure in 200 Teilen Wasser eingetragen. Während 34 Stunden wird in natriumbicarbonatalkalischem Medium behandelt. Anschließend wird mit Salzsäure kongosauer gestellt. Die rote Ausfällung wird abfiltriert und wie oben beschrieben gewaschen. Der Filterkuchen wird in 200 Teilen Wasser, die 10 Teile konz. Salzsäure enthalten, dispergiert und bei 0 bis 10°C mit 2n Natriumnitrit-

30

35



und 60 Teile 30%ige Natriumhydroxydlösung hinzugefügt. Es wird so lange gerührt, bis eine homogene Paste entsteht. Nach 24 Stunden Stehen wird die Reaktionsmasse in 1000 Teilen Wasser dispergiert, die Suspension mit Salzsäure kongosauer gestellt, filtriert und der Filterkuchen mit salzaurem Wasser (1 Volumeneitekonz. Salzsäure auf 100 Teile Wasser) gewaschen.

Der erhaltene Filterkuchen wird fein verteilt in 300 Teile Wasser, die 10 Teile konz. Salzsäure enthalten, eingetragen und bei 0 bis 10°C mit 2n Natriumnitritlösung bis zum Auftreten der Jodkaliumstärke-Reaktion behandelt. Dann wird natriumbicarbonatalkalisch gestellt und eine Suspension von 50 Teilen 1-(Naphthyl-2')-3-methyl-5-pyrazolon-4',8'-disulfonsäure und 30 Teilen Natriumbicarbonat in 1000 Teilen Wasser hinzufügt. Nach 5 Stunden wird die Suspension mit Salzsäure neutralisiert und mit 150 Teilen Isopropylalkohol versetzt; der ausgeschiedene gelbe Farbstoff wird abfiltriert, getrocknet und gemahlen.

6

lösung bis zum Auftreten der Jodkaliumstärke-Reaktion behandelt. Dann wird natriumbicarbonatalkalisch gestellt und eine Suspension von 50 Teilen 1-(Naphthyl-2')-3-methyl-5-pyrazolon-4',8'-disulfonsäure und 30 Teilen Natriumbicarbonat in 1000 Teilen Wasser hinzugefügt. Nach 5 Stunden wird die Suspension mit Salzsäure neutralisiert und mit 1500 Teilen Isopropylalkohol versetzt; der ausgeschiedene orangefarbene Farbstoff wird abfiltriert, getrocknet und gemahlen.

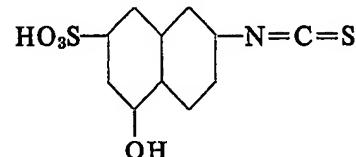
An Stelle des oben beschriebenen Farbstoffderivates können auch die folgenden Verbindungen mit ähnlich guten Resultaten eingesetzt werden:

B. 11 Teile der Verbindung, welche auf folgende Weise erhalten wird:

Zu einer Lösung von 40 Teilen Dextrin in 150 Teilen Wasser werden 40 Teile Natriumchlorid, 57 Teile der Verbindung der Formel

C. 25 Teile der Verbindung, welche auf folgende Weise erhalten wird:

3 Teile des Natriumsalzes der Verbindung der Formel



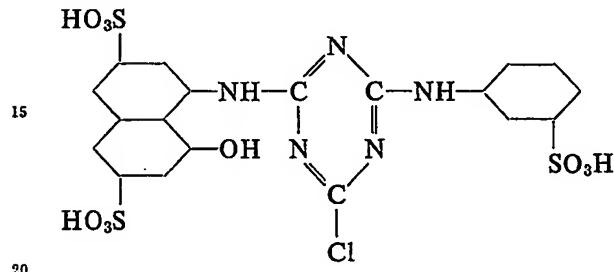
und 20 Teile aminierte Stärke werden in 200 Teilen Wasser dispergiert. Nach 2 Stunden Stehen bei Raumtemperatur wird unter leichtem Rühren auf 50°C erwärmt und während einer Stunde auf dieser Temperatur belassen. Nach dem Abkühlen wird das gebildete Produkt durch Zugabe von Isopropylalkohol zum Reaktionsgemisch ausgefällt und durch Filtration abgetrennt.

Die so erhaltene Masse wird während 4 Stunden in einer kalten Lösung von 10 Teilen der mit Zink-

chlorid stabilisierten Diazoverbindung aus 1-Amino-3-chlorbenzol in 400 Teilen Wasser behandelt; dann wird durch Zugabe von Isopropylalkohol die gebildete orangefarbene Masse ausgefällt; sofern notwendig, kann das so erhaltene Produkt durch mehrmaliges Umfällen gereinigt werden. Anschließend wird getrocknet und gemahlen.

D. 25 Teile der Verbindung, welche auf folgende Weise erhalten wird:

10 60 Teile Natriumsalz der Verbindung der Formel



werden in 200 Teilen Wasser dispergiert. Bei 40 bis 50°C wird langsam eine Aufschämmung von 20 Teilen Kasein in 100 Teilen Wasser und 25 Vol.-Teilen 2n Natriumhydroxydlösung hinzugefügt. Der pH-Wert des Reaktionsgemisches soll dabei zwischen 5 bis 7 liegen. Die Temperatur wird langsam auf 60 bis 80°C gesteigert und der pH-Wert durch tropfenweise Zugabe von 25 Vol.-Teilen 2n Natriumhydroxydlösung auf 6 bis 8 gehalten. Nun wird das Reaktionsgemisch auf Zimmertemperatur abgekühlt, darauf kongosauer gestellt und das ausgefällte Produkt abfiltriert.

Der Filterkuchen wird in eine kalte natriumbicarbonatalkalische Lösung von 16 Teilen diazotierter 1-Amino-benzol-2-sulfonsäure in 400 Teilen Wasser eingetragen und während 5 Stunden behandelt. Anschließend wird mit Salzsäure neutralisiert. Das rote Farbprodukt wird durch Zugabe von 1000 Teilen Isopropylalkohol ausgefällt, von der Mutterlauge abgetrennt, getrocknet und gemahlen.

An Stelle des in diesem Beispiel als thermohärtbares Harz verwendeten hochmethylierten Hexamethylenmelamins können mit gleich gutem Ergebnis auch 150 Teile Tetramethylolacetylenharnstoff ein-

gesetzt werden. Es empfiehlt sich dann allerdings, nur 4 Teile Ammoniumchlorid zuzusetzen.

Beispiel 5

Das im Beispiel 4 und A beschriebene Farbstoffderivat wird am Foulard auf Baumwollpopeline oder Polyamidgewebe aufgebracht. Nach beendetem Foulardieren wird das Textilgut an der Luft getrocknet, anschließend während 6 Minuten bei 155°C gehärtet und dann auf die im Beispiel 4 beschriebene Weise gewaschen.

Die Foulardierlösung setzt sich wie folgt zusammen:

Auf 1000 Teile Wasser 48 Teile Farbstoffderivat, 135 Teile hochmethyliertes Hexamethylenmelamin, 5 Teile Ammoniumchlorid, 20 Teile einer 20%igen wässrigen Polyäthylen-Emulsion.

Man erhält eine mittlere bis satte Ausfärbung von steifem bis gutem Griff mit guter Reib- und Waschechtheit.

Mit ähnlichem Ergebnis können auch 44 Teile des Farbstoffderivates B von Beispiel 4 eingesetzt werden.

Beispiel 6

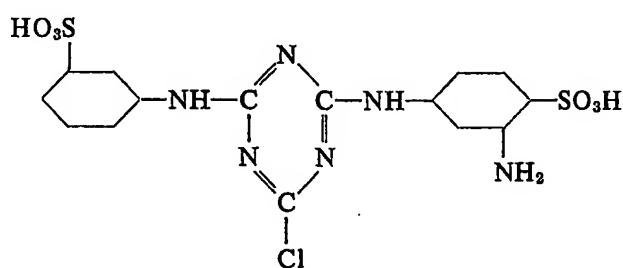
Man stellt eine wässrige Zubereitung her, die auf 1000 Raumteile 12 Teile des weiter unten beschriebenen Farbstoffderivates, 120 Teile eines Kondensationsproduktes von gleichen Teilen Diäthylenglykol und Formaldehyd und 24 Teile Magnesiumchlorid-hexahydrat enthält.

Am Foulard wird damit Baumwollpopeline imprägniert. Nach dem Abquetschen wird das Gewebe an der Luft getrocknet und während 5 Minuten einer Hitzebehandlung bei 160°C unterworfen. Anschließend wird 5 Minuten lang bei 50°C in einer Lösung geseift, die pro Liter 2 Teile eines Kondensationsproduktes von 1 Mol p-Nonylphenol und 9 Mol Äthylenoxyd und 2 Teile Natriumcarbonat enthält, gespült und getrocknet. Die so erhaltene scharlachrote Färbung besitzt eine gute Reib- und Waschechtheit und weist einen guten Griff auf.

Das in diesem Beispiel verwendete Farbstoffderivat kann auf folgende Weise hergestellt werden:

Zu einer Lösung von 40 Teilen Dextrin in 150 Teilen Wasser werden 40 Teile Natriumchlorid, 75 Teile der Verbindung der Formel

45



105

50

110

und 60 Teile 30%ige Natriumhydroxydlösung hinzugefügt. Es wird so lange gerührt, bis eine homogene Paste entsteht. Nach 24 Stunden Stehen wird die Reaktionsmasse in 1000 Teilen Wasser disper-

giert, die Suspension mit Salzsäure kongosauer gestellt, filtriert und der Filterkuchen mit salzaurem Wasser (1 Vol.-Teil konz. Salzsäure auf 100 Teile Wasser) gewaschen.

115

Der erhaltene Filterkuchen wird fein verteilt in 300 Teile Wasser, die 10 Teile konz. Salzsäure enthalten, eingetragen und bei 0 bis 10°C mit 2n Natriumnitritlösung bis zum Auftreten der Jodkalium-⁵stärke-Reaktion behandelt. Dann wird natriumbicarbonatalkalisch gestellt und eine Suspension von 50 Teilen 1-Oxynaphthalin-4-sulfonsäure und 30 Teilen Natriumbicarbonat in 1000 Teilen Wasser hinzugefügt. Nach 5 Stunden wird die Suspension mit Salzsäure neutralisiert und mit 150 Teilen Isopropylalkohol versetzt; der ausgeschiedene gelbe Farbstoff wird abfiltriert, getrocknet und gemahlen.

An Stelle des oben beschriebenen Farbstoffderivates kann mit ähnlichen Ergebnissen das in Beispiel 15 4 unter A beschriebene Produkt eingesetzt werden.

Ohne Beeinträchtigung der Eigenschaften der Färbung können an Stelle des in diesem Beispiel verwendeten Kondensationsproduktes von gleichen Teilen Diäthylenglykol und Formaldehyd und des Magnesiumchloridhexahydrats auch 6 Teile Polyvinylalkohol und/oder 360 Teile eines Glycidyläthers aliphatischer Alkohole und 12 Teile einer 48%igen Lösung von Zinkfluorborat verwendet werden.

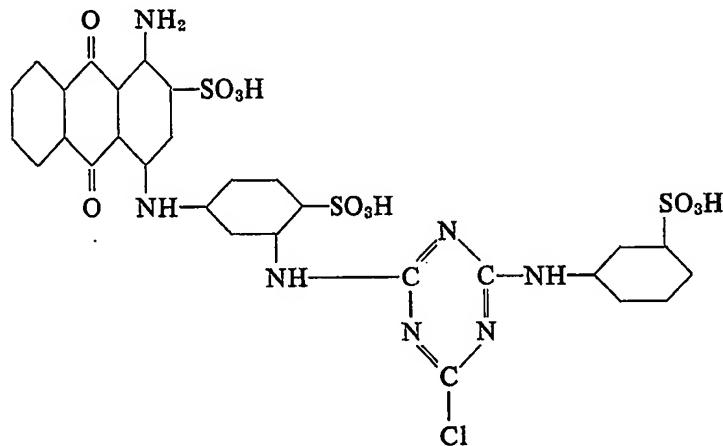
Beispiel 7

Man stellt eine wässrige Zubereitung her, die auf 1000 Raumteile 50 Teile des weiter unten beschriebenen Farbstoffderivates, 135 Teile hochmethyliertes Hexamethyolmelamin und 5 Teile Ammoniumchlorid enthält.

Baumwolle und Polyamidfasern können mit dieser Zubereitung am Foulard gefärbt werden. Nach dem Abquetschen der überschüssigen Zubereitung wird das Gewebe getrocknet und während 6 Minuten einer Hitzebehandlung bei 150°C unterworfen. Anschließend wird 5 Minuten lang bei 50°C in einer Lösung geseift, die pro Liter 2 Teile eines Kondensationsproduktes von 1 Mol p-Nonylphenol und 9 Mol Äthylenoxyd und 2 Teile Natriumcarbonat enthält, gespült und getrocknet. Die so erhaltene Färbung besitzt eine gute Reib- und Waschechtheit.

Das in diesem Beispiel verwendete Farbstoffderivat kann auf folgende Weise hergestellt werden:

A. 20 Teile Natriumsalz des Farbstoffes der Formel

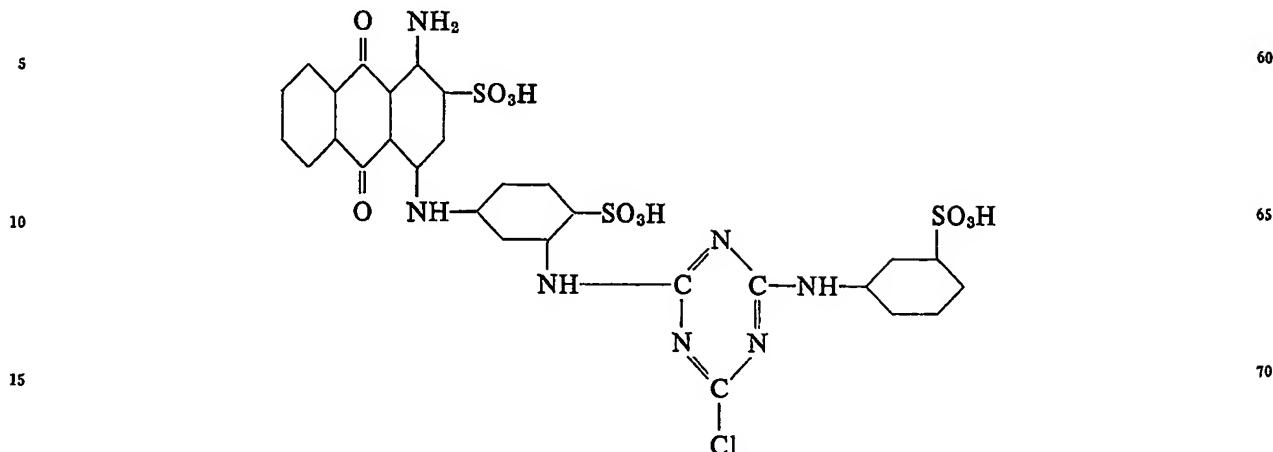


40 10 Teile Natriumacetat und 40 Teile Kasein werden unter Rühren in 500 Teile Wasser von 60 bis 80°C eingestreut. Nach fünfständigem Rühren bei 80°C wird auf Zimmertemperatur abgekühlt und die Reaktionsmasse mit Salzsäure kongosauer gestellt. Das 45 dabei anfallende blaue Farbstoffderivat wird abgesaugt und der Filterkuchen in möglichst wenig

Wasser dispergiert und mit Natriumhydroxydlösung neutralisiert. Anschließend wird zur Trockne eingedampft und gemahlen.

An Stelle des soeben beschriebenen Farbstoffderivates können auch die folgenden Verbindungen mit ähnlich guten Ergebnissen eingesetzt werden:

B. In eine Lösung von 40 Teilen Dextrin in 250 Teilen Wasser werden 40 Teile Natriumchlorid und 20 Teile Natriumsalz des Farbstoffes der Formel

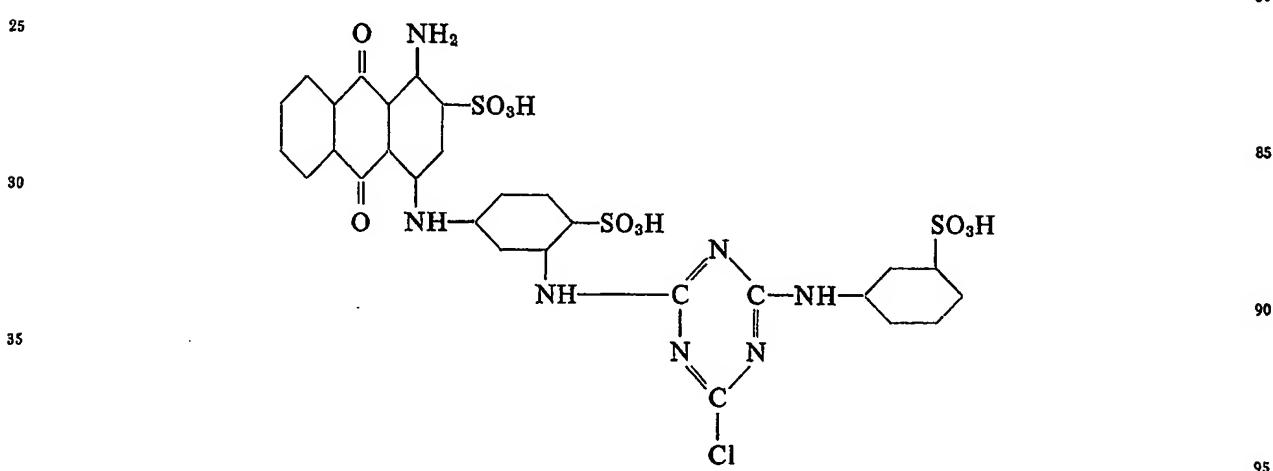


eingetragen. Dieser Lösung werden 60 Teile 30%ige Natriumhydroxydlösung zugesetzt. Man lässt 24 Stunden stehen und neutralisiert anschließend die Reaktionsmasse mit Salzsäure. Durch langsame Zugabe

von Isopropylalkohol wird das Farbstoffderivat ausgefällt. Das blaue Produkt wird abfiltriert, getrocknet und gemahlen. 75

C. In eine Aufschlämmung von 40 Teilen Weizenstärke in 150 Teilen Wasser werden 80 Teile Na-

triumchlorid und 20 Teile Natriumsalz des Farbstoffes der Formel



40 eingetragen. Dieser Aufschlammung werden 60 Teile 30%ige Natriumhydroxydlösung zugesetzt. Man lässt 24 Stunden stehen und neutralisiert dann die Re-

aktionsmasse mit Salzsäure. Das blaue Farbstoffderivat wird abfiltriert, gründlich mit Wasser gewaschen, getrocknet und gemahlen.

Beispiel 8

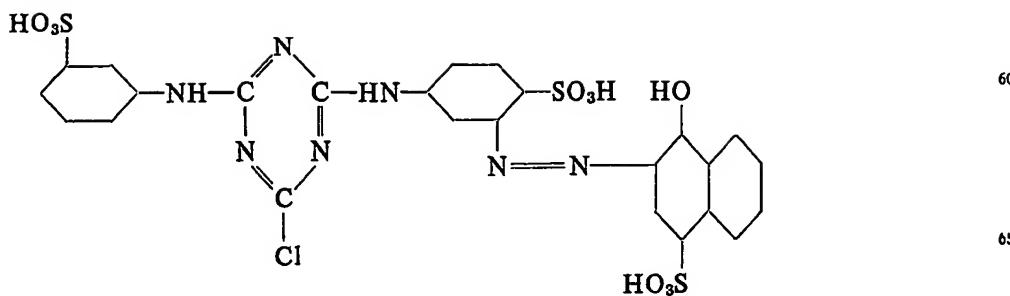
45 Man stellt eine wässrige Zubereitung her, die auf 1000 Raumteile 9 Teile des weiter unten beschriebenen Farbstoffderivates, 100 Teile hochmethyliertes Hexamethylolmelamin und 5 Teile Ammoniumchlorid enthält.

50 Am Foulard können mit dieser Zubereitung Baumwollpopeline und Polyamidfasern gefärbt werden. Nachdem die überschüssige Zubereitung abgequetscht worden ist, wird das Gewebe getrocknet und während 6 Minuten einer Hitzebehandlung bei 55 150° C unterworfen. Anschließend wird 5 Minuten

lang bei 50° C in einer Lösung geseift, die pro Liter 2 Teile eines Kondensationsproduktes von 1 Mol p-Nonylphenol und 9 Mol Athylenoxyd und 2 Teile Natriumcarbonat enthält, gespült und getrocknet. Die so erhaltene Färbung besitzt eine gute Waschechtheit. 105

Das in diesem Beispiel verwendete Farbstoff-derivat kann auf folgende Weise hergestellt werden:

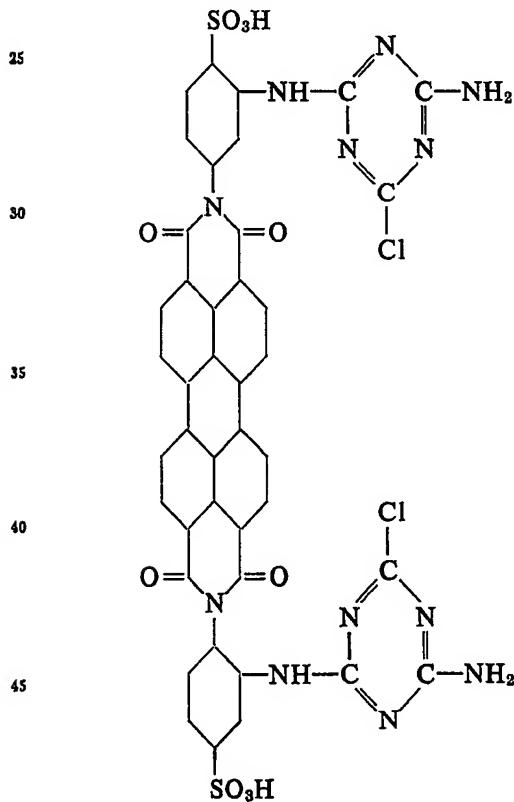
In einer Lösung von 40 Teilen Dextrin in 250 Teilen Wasser werden 40 Teile Natriumchlorid und 20 Teile Natriumsalz des Farbstoffes der Formel



eingetragen. Dieser Lösung werden 60 Teile 30%ige Natriumhydroxydösung zugesetzt. Man läßt 24 Stunden stehen und neutralisiert anschließend die Reaktionsmasse mit Salzsäure. Durch langsame Zugabe von Isopropylalkohol wird das Farbstoffderivat ausgefällt. Das orangerote Produkt wird von der Mutterlauge abgetrennt, getrocknet und gemahlen.

An Stelle des soeben beschriebenen Farbstoffderivates kann mit ähnlich guten Ergebnissen das folgende 20 Farbstoffderivat eingesetzt werden:

Eine Mischung von 10 Teilen Natriumsalz des Farbstoffes der Formel



70

PATENTANSPRUCH I
Verfahren zum Färben und Bedrucken von Textilien, dadurch gekennzeichnet, daß man

a) Farbstoffderivate, bei denen Reste eines organischen Farbstoffes kovalent über Sauerstoff- oder Stickstoffatome an hochpolymere Verbindungen gebunden sind,

b) thermohärtbare Harzvorkondensate und

c) saure Härtungskatalysatoren

75

in Form von wässrigen Zubereitungen, worin sich die Farbstoffderivate in Lösung oder feiner Verteilung befinden, auf die Textilien aufbringt und diese einer Wärmebehandlung unterwirft.

80

UNTERANSPRÜCHE

1. Verfahren nach Patentanspruch I, dadurch gekennzeichnet, daß man Farbstoffderivate von hochmolekularen, polyhydroxylierten Verbindungen verwendet.

85

2. Verfahren nach Patentanspruch I, dadurch gekennzeichnet, daß man Farbstoffderivate verwendet, die einen an Amino- und/oder Iminogruppen eines unlöslichen, das heißt nicht echt, sondern höchstens kolloidal löslichen Hochpolymeren kovalent gebundenen organischen Farbstoffrest enthalten.

90

3. Verfahren nach Patentanspruch I, dadurch gekennzeichnet, daß man wasserlösliche Farbstoffderivate verwendet.

95

4. Verfahren nach Patentanspruch I, dadurch gekennzeichnet, daß man Derivate von Anthrachinonfarbstoffen oder insbesondere von Azofarbstoffen verwendet.

100

5. Verfahren nach Patentanspruch I, dadurch gekennzeichnet, daß man Farbstoffderivate verwendet, bei welchen der Gehalt an Farbstoff, bezogen auf den Gehalt an hochpolymerer farbloser Verbindung, mindestens 7% beträgt.

50 5 Teilen Natriumacetat, 250 Teilen Wasser und 20 Teilen Kasein wird auf 60 bis 85°C erhitzt und während 5 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Man läßt dann auf Zimmertemperatur abkühlen, neutralisiert und versetzt mit 1500 Teilen Isopropylalkohol. 55 Das dabei ausgeschiedene rote Farbstoffderivat wird von der Mutterlauge abgetrennt, getrocknet und gemahlen.

105
Die nach Patentanspruch I gefärbten oder bedruckten Textilien.

CIBA Aktiengesellschaft

Entgegengehaltene Schrift- und Bildwerke

keine

Patent number: GB948678
Publication date: 1964-02-05
Inventor:
Applicant: CIBA LTD
Classification:
- international:
- european:
Application number: GB19610041849 19611122
Priority number(s): CH19600013178 19601124

Also published as:
CH366265 (A)

Abstract of GB948678

Polymer-dyestuff derivatives in which residues of an organic dyestuff are linked by a covalent bond through O or N atoms to high polymers which are not resin precondensates, are used in the dyeing of textile materials. They may be prepared on the one hand, from water-soluble reactive dyestuffs from the oxazine triphenylmethane, xanthene, nitro, acridone, azo, anthraquinone or phthalocyanine dyestuff series or azo dye precursors having reactive groups may be used and on the other hand from the following polymers: (a) water-soluble and/or alkali-soluble polyhydroxylated materials e.g. methyl and ethyl cellulose, hydroxyethyl and carboxyalkyl-cellulose, the sulphuric acid monoesters of hydroxyethyl cellulose, phosphonomethylated cellulose, polyvinyl alcohol, dextrin, starch, dextrin-starch sodium glycollate, pectins, alginates, gum arabic and guaran, (b) amorphous cellulose having a degree of polymerisation less than 800, (c) insoluble or at most colloidally soluble polyhydroxylated materials, e.g. alkali-insoluble cellulose ethers and esters, weakly carboxylated and weakly phosphonomethylated cellulose, insoluble starch, tragacanth, locust bean flour and (d) polymers containing amino or imino groups, e.g. casein, chitosan, aminoethyl-cellulose aminated starch, aminated cellulose derivatives and aminated dextrin. The reaction of the two components may be carried out in an aqueous suspension in the presence of an acid acceptor e.g. an alkali metal carbonate, bicarbonate or phosphate, at a temperature of 20-100 DEG C. The following polymers are employed in the examples: carboxymethylcellulose (1), polyvinyl alcohol (1), methyl cellulose (2), soluble starch (3), dextrin (4,6,7, and 8), aminated starch (4), casein (4) and wheat starch (7). ALSO: Textiles are dyed or printed by applying an aqueous preparation containing, in solution or in a finely dispersed form (a) a dyestuff derivative in which residues of an organic dyestuff are linked by a covalent bond through O or N atoms to high polymers which are not resin precondensates, and (b) thermocurable resin precondensates and then subjecting the textile to a heat treatment. The textiles may be composed of fibres of wool, silk, synthetic polyamide and, especially, natural and regenerated cellulose. The dyestuffs suitable for preparing the derivatives (A) may be water-soluble, e.g. containing -SO₃H groups, and should contain a reactive group (many specified) and may be from the oxazine, triphenylmethane, xanthene, nitro, acridone, azo, anthraquinone or phthalocyanine series. In the case of azo

dyes a component thereof may be reacted with the polymer and later converted to the dyestuff. The specified polymers for the preparation of the derivatives (a) are (A) water-soluble and/or alkali-soluble polyhydroxylated materials, e.g. cellulose methyl or ethyl ether, hydroxyethyl- and carboxyalkyl-cellulose, the sulphuric acid monoesters of hydroxyethyl-cellulose, the reaction product of cellulose with chloromethylphosphinic acid, polyvinyl alcohols, soluble starch, dextrin-starch sodium glycollate, pectins, alginates, and especially sodium alginate, gum arabic and guaran; (B) preferably amorphous, e.g. powdered cellulose having a degree of polymerization below 800; (C) insoluble or at most colloidally soluble polyhydroxylated materials e.g. alkali-insoluble cellulose ethers and esters, weakly carboxylated and weakly phosphonomethylated cellulose, insoluble starch, tragacanth and locust bean flour; and (D) preferably linear polymers containing amino or imino groups, e.g. polyaminostyrenes, polyvinylamine, polyethylene-imine, casein, chitosan, aminoethyl-cellulose, and aminated starch, cellulose derivatives and dextrin. The reaction of the two components may be carried out in an aqueous suspension in the presence of an acid acceptor, e.g. a carbonate, phosphate or bicarbonate of an alkali metal, at 20-100 DEG C. Many thermocurable resins (b) are specified from aminoplasts of the urethane, sulphamide dicyandiamide, melamine and urea resin series. The aqueous preparations may further contain solutions or dispersions of polyvinyl alcohol (not reacted with dyestuff), copolymers of ethylenically unsaturated monomers as well as hydrophobing agents. The aqueous preparations must further contain an acidic catalyst, e.g. ammonium sulphate, chloride or phosphate or zinc nitrate, and, when it is used for printing, a thickener e.g. starch, dextrin, tragacanth, British gum, cellulose derivatives or especially alginate as well as usual auxiliaries e.g. urea and glycerol. When the derivatives (a) are water-insoluble it is advantageous to mill them in a ball or swing mill to below 5 m particle size and also to add a pigment binder, e.g. the vinyl compounds aforementioned. The aqueous preparations are preferably applied in continuous manner, dried below 100 DEG C. and cured at 120-180 DEG C. The present process may achieve, in addition to dyeing, crease and shrink resistance; permanent calender effects, hydrophobing and other effects. Examples are given.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide